

银纳米颗粒对纳米金刚石的拉曼及荧光增强特性研究

刘丽双 丑修建 陈涛 孙立宁

Effects of silver nanoparticles on Raman spectrum and fluorescence enhancement of nano-diamond

Liu Li-Shuang Chou Xiu-Jian Chen Tao Sun Li-Ning

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 197301 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.197301

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.197301>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I19>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一维金属光栅嵌入磁性介质纳米结构下的横向磁光克尔效应的增强

Great enhancement of transversal magneto-optical Kerr effect for magnetic dielectric film embedded by one-dimensional metallic grating

物理学报.2016, 65(14): 147302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.147302>

基于微波表面等离激元的360°电扫描多波束天线

360° scanning multi-beam antenna based on spoof surface plasmon polaritons

物理学报.2016, 65(14): 147301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.147301>

介质填充型二次柱面等离激元透镜的亚波长聚焦

Subwavelength light focusing using quadric cylinder surface plasmonic lens with gold film slits filled with dielectric

物理学报.2016, 65(13): 137301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.137301>

基于金属-电介质-金属波导结构的等离激元滤波器的数值研究

Numerical study of plasmonic filter based on metal-insulator-metal waveguide

物理学报.2016, 65(5): 057301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.057301>

基于纳米天线的多通道高强度定向表面等离激元波激发

High-intensity directional surface plasmonic excitation based on the multi metallic slits with nano-antenna

物理学报.2015, 64(24): 247301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247301>

银纳米颗粒对纳米金刚石的拉曼及 荧光增强特性研究*

刘丽双 丑修建[†] 陈涛 孙立宁

(苏州大学, 苏州大学机电工程学院, 先进机器人江苏省重点实验室, 苏州纳米科技协同创新中心, 苏州 215123)

(2016年5月3日收到; 2016年7月4日收到修改稿)

纳米金刚石因其优异的光学特性成为当今纳米科学研究中的一个热点. 利用等离激元效应提高 nitrogen-vacancy (NV) 色心的荧光和拉曼散射强度, 进而可以提高这类传感器的灵敏度. 本文主要将纳米金刚石与 Ag 纳米颗粒结合, 利用金属纳米颗粒表面的等离激元共振效应, 使 NV 色心的荧光和拉曼强度得到增强. 同时研究了 Ag 纳米颗粒的质量浓度对拉曼与荧光光谱强度的影响, 并进一步研究了相应的荧光辐射跃迁速率与量子效率, 对荧光的增强机制进行了探究.

关键词: 纳米金刚石, 等离激元共振, 表面荧光增强, 表面拉曼增强

PACS: 73.20.Mf, 78.67.-n, 78.68.+m

DOI: 10.7498/aps.65.197301

1 引言

近年来, 纳米金刚石因其独特的物理和化学性质, 被认为是最优异的功能材料之一^[1]. 尤其是包含特殊色心的金刚石, 因其出色的光稳定性, 单色性以及亮度等优势, 成为目前单光子源制造的热门材料^[2]. 要实现其良好的光学性能, 首先需要设法提高单光子的发射效率和通量. 目前, 与等离激元共振 (plasmon resonance) 效应相结合, 通过改变发射源周围的电磁场环境, 提高辐射效率的方法在增强效应方面具有明显的优势^[3].

Ag, Pt, Au 等贵金属纳米粒子因其能够引起局域表面等离激元共振 (localized surface plasmon resonance, LSPR) 现象, 一直是该方向研究的热点^[4-6]. 这一效应使金属纳米结构表面能够产生比激发电场更强的局域增强电场, 从而能够使表面增强拉曼散射 (surface-enhanced Raman scattering, SERS), 表面增强荧光 (surface-enhanced fluorescence, SEF) 信号增大数个数量级^[7]. 银纳米材料

与其他贵金属材料相比增强效果最为优异, 利用 SERS 效应能使检测限达到了单分子量级^[8], 在该方面的应用也最为普遍. 但是, 由于银纳米材料在高温及液体环境中不稳定, 制约着 SERS 效应的可重复和稳定性^[9]. 其次, 由于 Ag 纳米颗粒生物相容性较差, 与水溶液接触就会不可避免地导致离子的产生, 容易降解生物聚合物或与之反应^[10]. 因此, 将 Ag 纳米颗粒与金刚石结合, 既能够利用金刚石良好的稳定性和生物相容性, 又能通过与 Ag 纳米颗粒结合, 使色心周围的局域电场增强, 加快处于基底表面附近的荧光物质的辐射衰减过程, 进而提高荧光物质的量子产率, 降低荧光寿命, 最终提高荧光的强度和稳定性, 这将极大地拓宽拉曼光谱的应用领域^[11,12]. 此外, 由于产生 SEF 和 SERS 的条件不同, 所以同时用于研究荧光和拉曼增强的材料研究尚不多见^[13,14]. 但是金刚石本身具有相对较高的介电常数 ($\epsilon = 5.76$), 这对通过散射和等离激元共振效应增强光的辐射强度十分有利^[3,15]. 对于生物荧光探测以及用于活体细胞中的检测都是非常大的突破和进展.

* 中国博士后科学基金 (批准号: 11174237, 10974161) 和江苏省博士后科研资助计划项目 (批准号: 1201038C) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: chouxiujian@163.com

基于上述问题, 本文将纳米金刚石和Ag纳米粒子进行混合, 利用局域表面等离子共振现象, 实现对纳米金刚石表面增强拉曼散射和表面荧光的增强. 利用扫描电子显微镜(SEM)分析混合物的表面结构, 并通过进一步改变Ag纳米颗粒的质量浓度, 研究其对纳米金刚石的不同增强效果. 最后通过对荧光辐射跃迁速率与量子效率的测量, 对相关的增强机理进行探讨.

2 实验方法

在实验中, 将特定质量的纳米金刚石(MSY 0-0.05, Microdiamant, Switzerland)与硅酸钠(AR, 国药集团化学试剂有限公司)在去离子水中充分搅拌混合, 之后加入纳米银粉, 对混合液进行搅拌. 之后, 在常温下对混合液进行超声振荡1 h, 并防止振荡过程中局部高温对纳米银颗粒造成聚沉的影响, 最终得到均匀的悬浊液. 最后, 将该悬浊液在Si基片上进行匀胶处理, 然后静置2.5 h, 至其水分完全蒸发. 试验中通过混入质量不同的纳米Ag, 得到质量分数不同的纳米金刚石与Ag的混合薄膜样品.

在实验中, 通过扫描电子显微镜(FESEM, JSM-6700F, Electron Company, Japan)实现对样品的形貌表征, 并结合X射线能谱仪(EDS)分析微区元素的组成与分布. 文中涉及到的拉曼光

谱(Renishaw InVia, Derbyshire, England)测量使用的激光波长为514.5 nm, 功率为5 mW, 积分时间为10 s. 荧光检测通过荧光显微镜(Leika DM 2000)实现. 可见区的光致发光(photoluminescence, PL)主要是由荧光显微镜(Edinburgh Instruments FLSP920)测得. 荧光寿命测量使用的是时间相关单光子计数仪(Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC), 该仪器由皮秒超连续光线激光器(SuperK EXTREME, NKT Photonics), 单色仪(SSM101, Zolix), 单光子探测模块(id100-50, id Quantique)和TCSPC测试卡(SPC-130, Becker & Hickl GmbH)构成. 实验中使用的脉冲激光器的波长为(514 ± 5), (633 ± 5)和(830 ± 5) nm, 脉冲频率为13 MHz, 仪器的响应时间和脉宽分别是12 ps和60 ps.

3 结果与讨论

图1所示的金刚石纳米颗粒的晶粒分布相对均匀. 经过对金刚石纳米颗粒多次SEM测试, 使用Smile View软件对数据进行统计, 多数金刚石纳米颗粒的尺寸小于60 nm, 平均粒径为52.8 nm. 而且当Ag纳米颗粒质量浓度分别为0.5%和1%时, 其分布也较为均匀分散, 并未出现明显团簇.

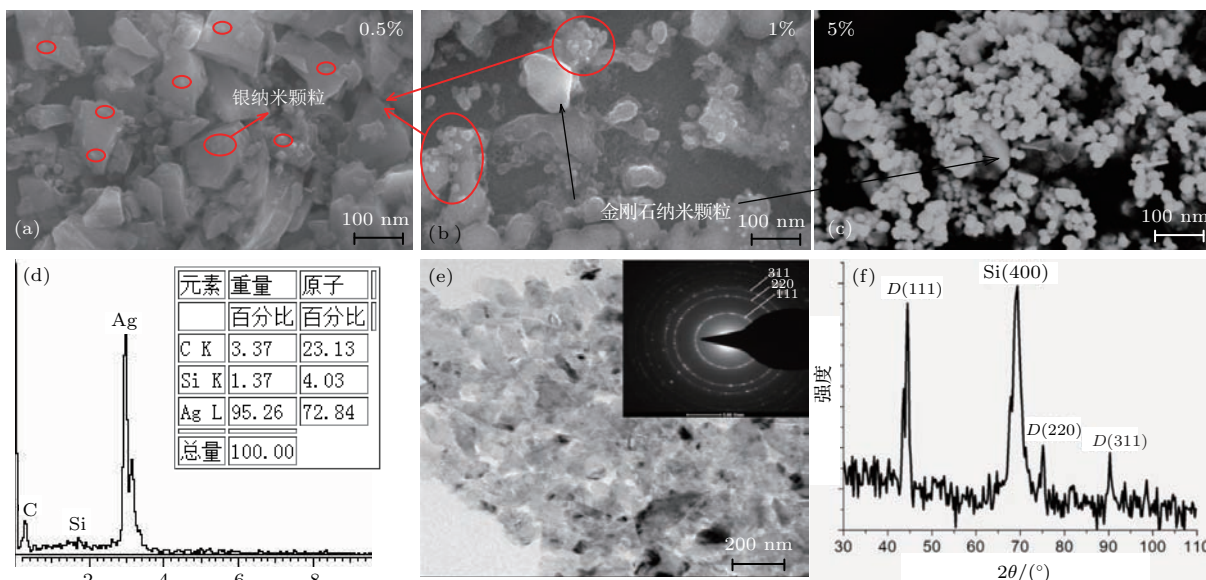


图1 质量浓度分别为(a) 0.5 wt%, (b) 1 wt%, (c) 5 wt%的Ag与金刚石纳米颗粒的混合物薄膜的表面形貌SEM图; (d) Ag与金刚石纳米混合纳米薄膜的EDS测试图; (e) 晶格条纹, 金刚石的电子衍射图案(插图); (f) XPS谱图

Fig. 1. SEM images of mixture film of diamond nanoparticles and Ag nanoparticles with the mass concentrations of 0.5 wt%(a), 1 wt%(b) and 5 wt%(c); the EDS spectra (d), lattice fringe, electron diffraction pattern of diamond (illustration) (e) and XPS spectra (f) of mixture film about Ag and diamond nanoparticles.

由图 1(d) 所示, 通过对纳米 Ag 颗粒与金刚石混合薄膜进行 EDS 测试, 分析微区元素的组成及分布, 根据谱图中的峰值确定样品中存在 Ag, C, Si 元素, 并无其他元素干扰, 其中 Si 元素来源于基底. 由图 1(e) 所示, 测得的电子衍射图案与所报道的多晶金刚石的结构一致^[16]. 在该图中可以观察到三个明显的衍射环, 即 (111), (220) 和 (311), 这与图 1(f) 中的 XPS 谱图匹配良好. 如图 1(f) 所示, 当 $2\theta = 45^\circ$ 时, (111) 峰高于其他相, 说明这是该材料主要的晶相. 此外, 在 2θ 约为 70° 时, 金刚石的基底 Si 的峰也能够检测到. 利用金刚石的 (111) 峰, 通过 Scherrer 公式可以估算出金刚石纳米颗粒的平均晶粒尺寸, 其尺寸大小与 SEM 图像测得的几乎一致.

质量浓度 (0.1%—1.6%) 不同的 Ag 金刚石混合薄膜对应的 Raman 测试结果见图 2(a), 图中在 1332.4 cm^{-1} 的峰是金刚石的 Raman 本征峰. 随着纳米 Ag 含量的逐渐增多, 对应的 Raman 光谱强度也逐渐增强. 而且如图 2(d) 所示, 1332.4 cm^{-1} 处峰值同样随纳米 Ag 含量的逐渐增多, 呈近乎线性增加.

图 2(b) 是纳米 Ag 金刚石混合薄膜的 PL 测试图, 金刚石的发光带在 500—800 nm, 随着 Ag 的质量百分比逐渐增加, 不同质量浓度对应的金刚石的 PL 强度依次增加. 其 577 nm 处的 LP 峰值的强度与图 2(e) 相对应, 由该图可见, NV^0 的强度随 Ag 相对质量浓度的增加同样也是呈增加趋势. 尤其是当浓度大于 0.6 wt%, 增加趋势变得更为明显. 通过将 NV 色心与纳米银颗粒进行混合, 显著增大 NV 色心的吸收截面. 其机理可以认为是在入射光场的作用下, 纳米银颗粒上的自由电子发生相干振荡, 并在其表面产生表面等离子体共振, 显著增强表面附近的电场, 从而改变 NV 色心周围的局域电磁场环境, 显著改善了 NV 色心单光子源的光物理性质, 例如荧光强度明显增强, 荧光寿命缩短, 提高了单光子的产生速率. 当银纳米颗粒的浓度大于 0.6% 时, 金刚石样品表面的银纳米颗粒逐渐团簇, 银纳米颗粒之间间距变小, 会发生耦合效应, 其所产生的电磁场增强远大于单个银纳米颗粒^[17], 增强趋势也因此变得明显. 同时, 银纳米颗粒在 NV 色心发光波段还可能起到天线的作用, 纳米光学天线能够提高发射源的非辐射弛豫速率, 可以将非辐

射性的能量从分子的激发态转移到天线上, 再经天线辐射出去. 所以, 纳米天线能够起到接收器与发射器的双重作用. 同时其共振波长与银纳米颗粒的尺寸密切相关^[18,19].

为了进一步观察浓度的继续增加对其发光强度的影响, 将纳米 Ag 的浓度从 0.02 wt% 持续增加到 9 wt%, 其结果由图 2(c) 所示. 当纳米 Ag 的浓度增加到 5 wt% 时, 光强逐渐趋于饱和, 如果继续增加 Ag 纳米颗粒, 当浓度大于 7 wt% 时, 光强开始呈降低趋势. 局域电磁场随银纳米颗粒间距关系的模拟仿真, 如图 3 所示. 当纳米颗粒之间的间距在一定范围内时, 纳米颗粒之间形成 “hotspot” 区域, 使得局部电磁场进一步增强^[20,21], 提高表面增强效应, 当纳米颗粒间距进一步减小之后, 局部电磁场开始衰减. 实验中随着金属银纳米颗粒的增加, 纳米颗粒之间的间距不断减小, 逐渐形成 “hotspot” 区域, 浓度继续增加, 表面增强效应逐渐饱和, 与仿真结果一致.

另外, 随着纳米 Ag 的浓度增加, 散射峰位发生红移. 这是由于纳米金属颗粒在入射光的作用下, 产生局域表面等离子体共振. 共振峰一般与颗粒的尺寸、形状以及周围介电环境等因素均有重要的关系. 由于能量差和势阱半径的平方成反比, 颗粒半径越大而能级间隔越小, 对应的散射峰波长越长. 同时, 当两个纳米颗粒靠得较近时, 一个偶极子辐射的场会破坏另一个偶极场, 因此会降低在自由电子上的作用力, 从而降低共振频率即发生红移. 所以间距减小时, 峰位也发生红移^[22,23].

一般地, Ag 纳米颗粒对纳米金刚石荧光体之间的相互作用如下^[19]: 1) Ag 纳米颗粒的局域电磁场增强引起辐射共振增强; 2) 荧光共振能量转移引起金刚石的荧光淬灭; 3) Ag 和金刚石纳米颗粒之间的非辐射能量转移. 要满足前文中相互作用 1), 实现金属纳米粒子对荧光的增强还需具备两个重要条件: 首先, 表面等离子体共振频率应当与光辐射频率重叠, 这取决于金属纳米颗粒的尺寸和形状. 由此, Ag 纳米粒子的形状和大小应被调控到相应的光辐射波长附近^[24]. 其次, Ag 纳米粒子与光辐射体之间需要有适当的距离. 否则, 容易导致非辐射能量转移 (Förster transfer) 的增强, 进而影响荧光发射强度^[25].

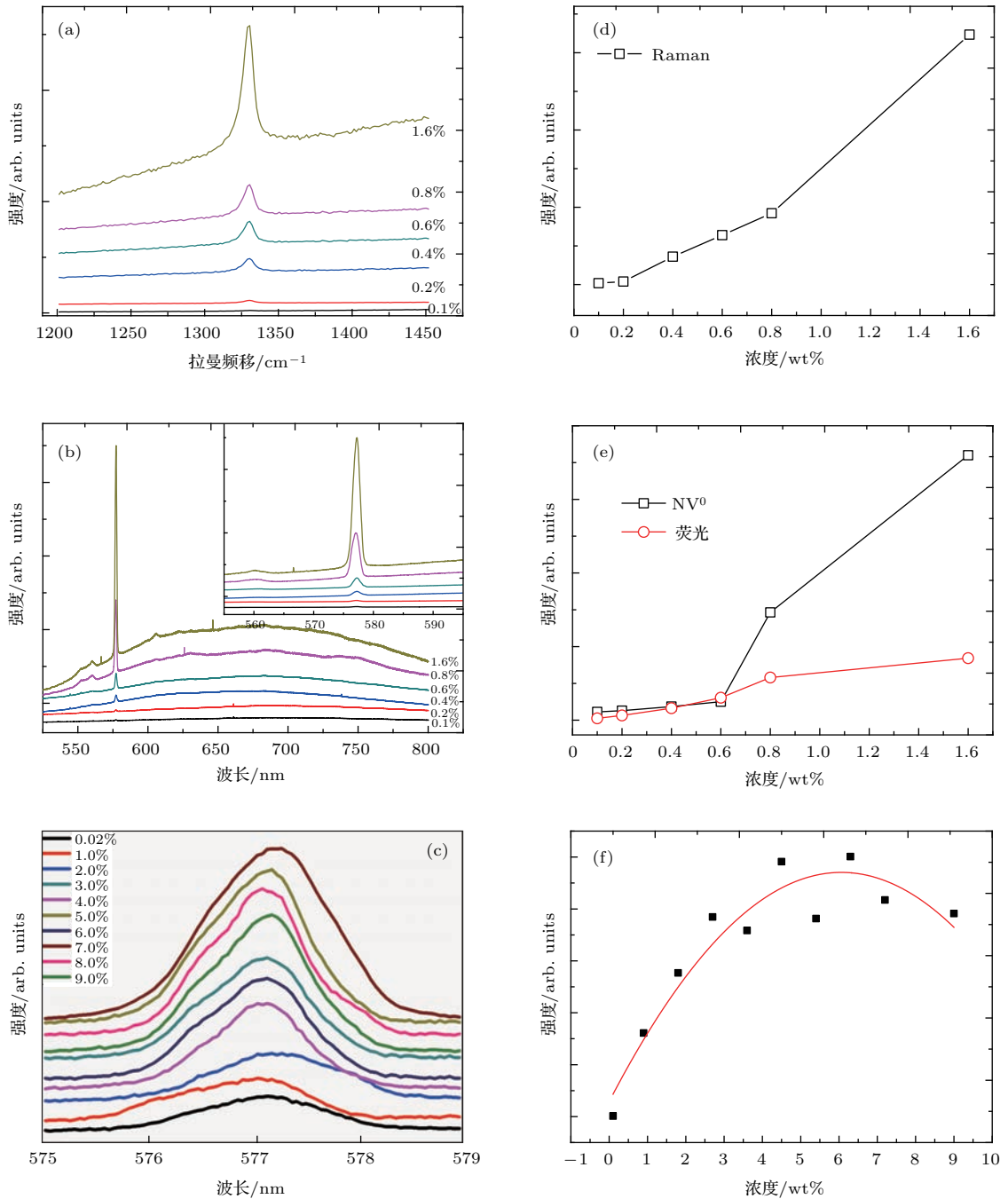


图2 (网刊彩色) 不同质量浓度的Ag与金刚石纳米颗粒的混合薄膜对应的(a) Raman谱图, (b) 荧光谱图, (c) 峰值为577 nm处的LP峰强度图, 分别与之对应的Ag质量浓度与(d) 固定频移下拉曼强度的关系; (e) 与NV⁰强度和LP强度的关系; (f) 与LP强度的关系及其相应拟合曲线

Fig. 2. (color online) (a) Raman spectra; (b) fluorescence spectra; and (c) LP peak intensity at 577 nm of mixing film about Ag with different mass concentration and diamond nanoparticles, and with the corresponding Ag mass concentration as a function of the (d) Raman intensity at fixed frequency; (e) NV⁰ intensity and LP intensity; (f) LP intensity and the relationship with and its corresponding curve fitting.

所以本文金刚石发生Raman散射增强和荧光增强的原因一方面可以归结为: 当Ag纳米颗粒远小于激光波长时, Ag纳米颗粒均匀分散在金刚石周围, 自由电子集中在Ag颗粒表面, 激发光与金属表面的电子发生相互作用, 即在Ag颗粒表面形成光波电磁场. 当光波电磁场的频率与自由电子的振

动频率相同时, 因自由电子集体振荡导致Ag表面附近形成强烈的局域电场, 加速了处于激发态的金刚石释放光子, 从而使金属纳米颗粒表面的分子的拉曼和荧光信号得到增强. Raman散射增强和荧光增强的另一个原因是银纳米颗粒在其中所起到的天线作用.

随着 Ag 浓度的增加, 会将部分金刚石包裹, 同时浓度较大的 Ag 纳米颗粒也开始团簇, 影响了金属纳米颗粒和金刚石之间的距离, 并因此增加了从荧光团到金属纳米颗粒发生的非辐射能量转移, 并导致荧光发射强度减小. 所以, 当金刚石分子-金属表面间距足够小时, 虽然激发电磁场变强, 但是由于更多的能量以非辐射形式传递到金属中, 使得量子效率急剧减小以至于非辐射损耗超过激发场增益的效果, 最终使得荧光被淬灭.

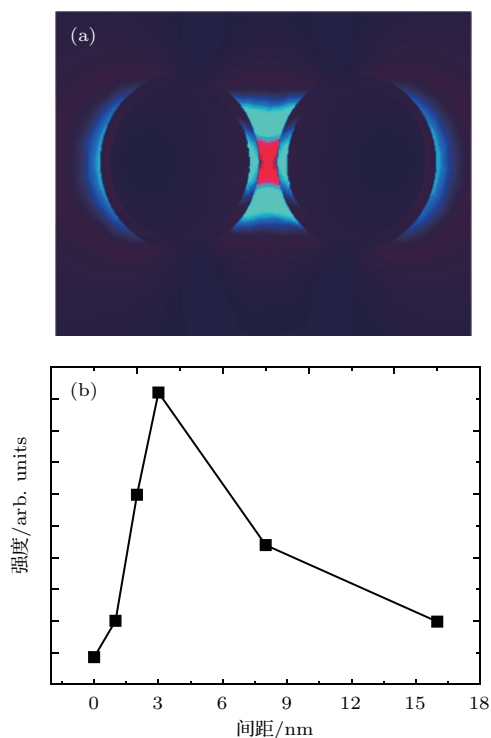


图3 (网刊彩色) 局域电磁场随银纳米颗粒间距关系的模拟仿真

Fig. 3. (color online) The simulation of the image and relationship between the local electromagnetic field and the distance of the silver nanoparticles.

为了进一步验证该混合薄膜荧光的光强随 Ag 纳米颗粒质量浓度的变化, 如图 4 所示, 本文专门选取了 0.1%, 0.8%, 1.6% 和 5% 四个浓度, 利用荧光显微镜对其荧光强度做了进一步探测. 结果表明, 随着纳米 Ag 含量的增加, 荧光逐渐变亮, 由此可见其对荧光增强的促进作用也是越来越强, 与前文所述一致.

金刚石与金属纳米颗粒耦合后, 部分能量转移到金属纳米颗粒, 当其和金属之间的距离短, 寿命相应地减少, 量子产率会相应增加, 荧光强度明显增强. 荧光寿命是一个比较直观的可观测量, 用来表征发射过程的变化. 如图 5 所示, 本文测得当

纳米 Ag 浓度从 0.02% 增加到 0.2% 时, 寿命相应地从 3.725 ns 减小到 1.896 ns. 荧光增强与分子的量子效率有关, 量子效率取决于分子的辐射弛豫速率和总的弛豫速率. 当引入了金属颗粒, 其与荧光纳米颗粒之间的能量转移速率则有如下关系 [26]:

$$Q_m = \frac{\text{发射的光子数}}{\text{吸收的光子数}} = \frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma_{\text{nrad}} + \Gamma_{\text{rad}} + k_{nr}} = k_f / (k_f + \sum k), \quad (1)$$

$$I = \frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{nrad}} \times I_{\text{abs}}}, \quad (2)$$

$$\tau_m = \frac{1}{\Gamma_{\text{nrad}} + \Gamma_{\text{rad}} + k_{nr}}, \quad (3)$$

其中, 荧光纳米颗粒的量子效率为 Q_m , 辐射速率为 Γ_{rad} , 非辐射速率为 Γ_{nrad} , 辐射跃迁速率为 k_f , 引入了金属 Ag 颗粒, 由淬灭效应导致的非辐射弛豫速率表示为 k_{nr} , 非辐射跃迁速率为 $\sum k$. NV 色心辐射强度为 I (总光子数), 吸收强度为 I_{abs} , 寿命为 τ_m .

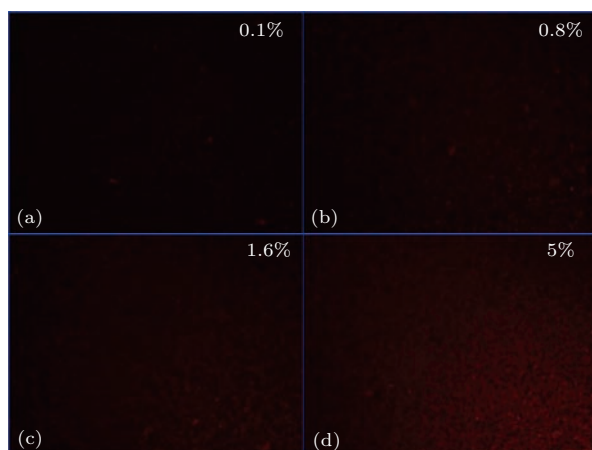


图4 (网刊彩色) 荧光强度与 Ag 纳米颗粒质量浓度的关系

Fig. 4. (color online) The fluorescence intensity as a function of the Ag nanoparticles mass concentration.

如 (1) — (3) 式所示, 荧光寿命越短, 辐射衰减速率越大, 量子产率越大, 荧光越强. 因此, 对于量子产率比较低的荧光纳米颗粒, 其非辐射衰减速率远大于辐射衰减速率. 因此对于本文而言, 只有当 Ag 纳米颗粒质量浓度适当时, 才能保证金属纳米颗粒和金刚石之间的距离, 在金属表面附近形成强烈的局域电场, 加速了处于激发态的金刚石释放光子, 抑制非辐射能量传递, 从而使金刚石的荧光发射强度增大.

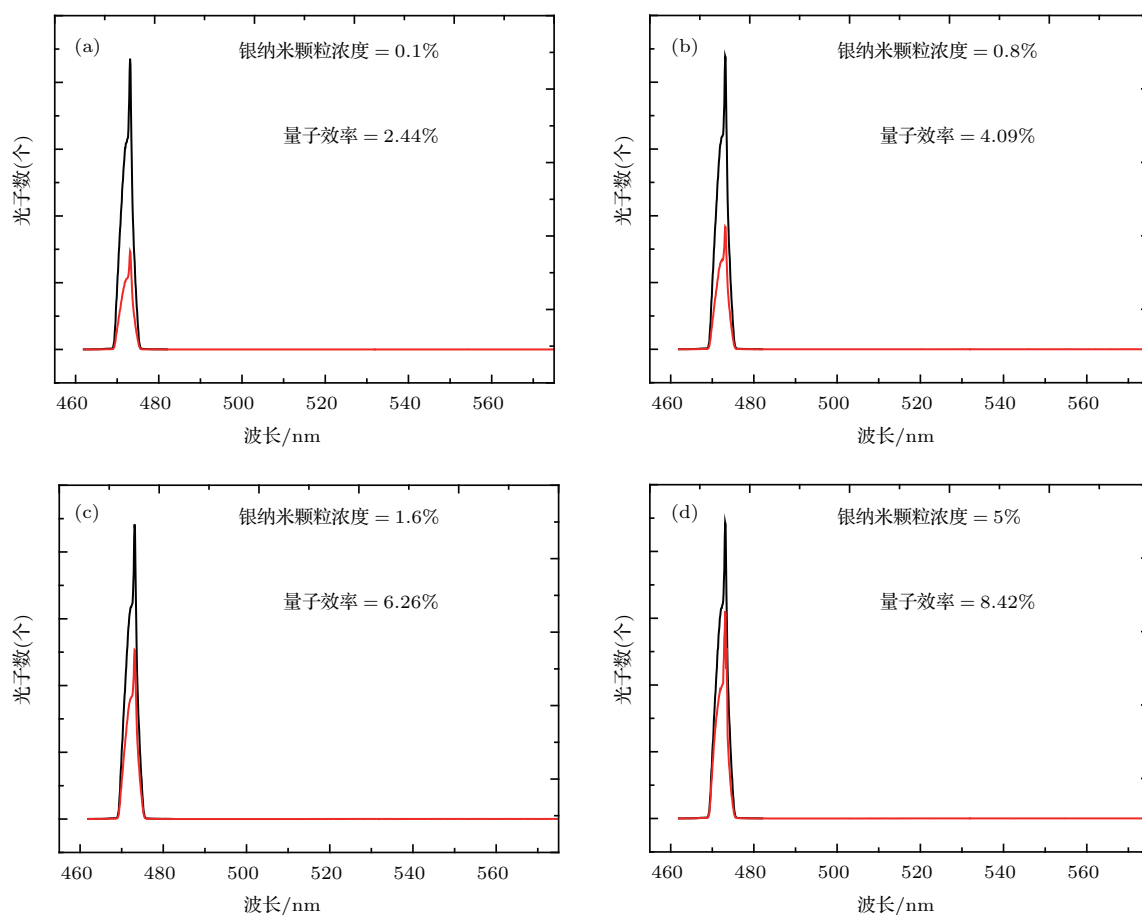


图5 (网刊彩色) 量子效率与Ag纳米颗粒质量浓度的关系

Fig. 5. (color online) The quantum efficiency as a function of the mass concentration of Ag nanoparticles.

4 结 论

本文主要通过将纳米金刚石与Ag纳米颗粒结合制成混合均匀的薄膜,利用局域表面等离子共振现象,实现了用纳米Ag对金刚石的拉曼散射和荧光增强.并通过进一步改变Ag纳米颗粒的质量浓度,研究其浓度对纳米金刚石的不同增强效果.实验结果表明当纳米Ag的浓度增加到5 wt%时,光强逐渐趋于饱和,当浓度大于7 wt%时,光强开始呈降低趋势.接着,通过测量荧光寿命和量子辐射速率,对其相关增强机理进行了探讨.推测是由于表面等离子体共振引起的增强电场以及表面等离子体与NV色心激发态之间的能量转移导致荧光增强.

参考文献

[1] Perevedentseva E, Karmenyan A, Chung P H, Cheng C L 2005 *J. Vac. Sci. Technol. B* **23** 1980

[2] Babinec T M, Hausmann B J, Khan M, Zhang Y, Maze J R, Hemmer P R, Lončar M 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 195
 [3] Tanabe I, Tatsuma T 2012 *Nano Lett.* **12** 5418
 [4] Schmidt J P, Cross S E, Buratto S K 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 10657
 [5] Wang F, Shen Y R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 206806
 [6] Santoro G, Yu S, Schwartzkopf M, Zhang P, Koyiloth Vayalil S, Risch J F H, Rübhausen M A, Hernández M, Domingo C, Roth S V 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 243107
 [7] Liu F X, Cao Z S, Tang C J, Chen L, Wang Z L 2010 *ACS Nano* **4** 2643
 [8] Kneipp J, Kneipp H, Kneipp K 2008 *Chem. Soc. Rev.* **37** 1052
 [9] Erol M, Han Y, Stanley S K, Stafford C M, Du H, Sukhishvili S 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 7480
 [10] Feng J J, Gernert U, Sezer M, Kuhlmann U, Murgida D H, David C, Richter M, Knorr A, Hildebrandt P, Weidinger I M 2009 *Nano Lett.* **9** 298
 [11] Schietinger S, Barth M, Aichele T, Benson O 2009 *Nano Lett.* **9** 1694
 [12] Kolesov R, Grotz B, Balasubramanian G, Stöhr R J, Nicolet A A, Hemmer P R, Jelezko F, Wrachtrup J 2009 *Nat. Phys.* **5** 470

- [13] Damm S, Lordan F, Murphy A, McMillen M, Pollard R, Rice J H 2014 *Plasmonics* **9** 1371
- [14] Lordan F, Damm S, Kennedy E, Mallon C, Forster R J, Keyes T E, Rice J H 2013 *Plasmonics* **8** 1567
- [15] Song J, Cheng S, Li H, Guo H, Xu S, Xu W 2014 *Mater. Lett.* **135** 214
- [16] Lin T, Yu G, Wee A, Shen Z, Loh K P 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2692
- [17] Le Ru E, Blackie E, Meyer M, Etchegoin P G 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 13794
- [18] Tang J, Guo H, Chen M, Yang J, Tsoukalas D, Zhang B, Liu J, Xue C, Zhang W 2015 *Sensor. Actuat. B: Chem.* **218** 145
- [19] Pons T, Medintz I L, Sapsford K E, Higashiya S, Grimes A F, English D S, Mattoussi H 2007 *Nano Lett.* **7** 3157
- [20] Shi Y, Guo H, Yang J, Zhao M, Liu J, Xue C, Tang J 2015 *Materials* **8** 3806
- [21] Cherukulappurath S, Johnson T W, Lindquist N C, Oh S H 2013 *Nano Lett.* **13** 5635
- [22] Liu F, Tang C, Zhan P, Chen Z, Ma H, Wang Z 2014 *Sci. Rep.* **4** 4494
- [23] Atay T, Song J H, Nurmikko A V 2004 *Nano Lett.* **4** 1627
- [24] Kruszewski S, Wybranowski T, Cyrankiewicz M, Ziolkowska B, Pawlaczyk A 2008 *Acta Phys. Pol. A* **113** 1599
- [25] Lakowicz J R 2001 *Anal. Biochem.* **298** 1
- [26] Ito Y, Matsuda K, Kanemitsu Y 2007 *Phys. Rev. B* **75** 033309

Effects of silver nanoparticles on Raman spectrum and fluorescence enhancement of nano-diamond*

Liu Li-Shuang Chou Xiu-Jian[†] Chen Tao Sun Li-Ning

(College of Mechanical and Electrical Engineering and Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Robotics and Collaborative Innovation Center of Suzhou Nano Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215123, China)

(Received 3 May 2016; revised manuscript received 4 July 2016)

Abstract

The nano-diamond has been a hot topic in the field of nano-science and nanotechnology for its optical properties. Much effort has been devoted to improving the fluorescence and Raman scattering intensity of nitrogen-vacancy (NV) center in nano-diamond by using plasmon resonance effect in sensing area. A combination of Ag nanoparticle and diamond can not only take advantage of the stability and biocompatibility of diamond, but also enhance the local electric field around NV center through the Ag nanoparticles, thereby speeding up the radiation of the fluorescent near the surface of the substrate, improving the strength and stability of the fluorescence, and greatly broadening the application areas of Raman spectroscopy. In this paper, we mix the nano-diamonds with Ag nanoparticles to improve the fluorescence and Raman scattering intensity on the basis of the localized surface plasmon resonance effect. The influences of Ag mass concentration on the Raman spectrum and fluorescence intensity are investigated. The results show that when the concentration of nano-Ag nanoparticles reaches up to 5 wt%, the light intensity becomes saturated, but the concentration further increases up to a value more than 7 wt% the light intensity begins to decline. Then the corresponding radiative transition rate and the fluorescence quantum efficiency are investigated, and based on these researches, influences and mechanism of surface plasmon resonance (SPR) enhancement are discussed thoroughly. We deduced that the fluorescence enhancement is mainly due to the enhanced surface plasmon field caused by transfer of surface plasmon resonance energy and the energy transfer between surface plasmon and excited state of NV centers. When the concentration of Ag nanoparticles reaches an appropriate value, a suitable distance between metal nanoparticles and diamond is obtained, thereby ensuring the strong local electric field forming on the metal surface, accelerating the emitting photons of diamond in the excited state, and also suppressing the transfer of non-radiative energy, eventually leading to the increase of diamond fluorescence emission intensity.

Keywords: nano-diamond, plasmon resonance, surface-enhanced fluorescence, surface-enhanced Raman scattering

PACS: 73.20.Mf, 78.67.-n, 78.68.+m

DOI: [10.7498/aps.65.197301](https://doi.org/10.7498/aps.65.197301)

* Project supported by the China Postdoctoral Science Foundation (Grant Nos. 11174237, 10974161), and Jiangsu Planned Projects for Postdoctoral Research Funds, China (Grant No. 1201038C).

[†] Corresponding author. E-mail: chouxijian@163.com